



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 198 25 334 A 1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 10/10**  
C 08 F 4/14

21 Aktenzeichen: 198 25 334.6  
22 Anmeldetag: 5. 6. 98  
43 Offenlegungstag: 9. 12. 99

DE 198 25 334 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Rath, Hans Peter, Dr., 67269 Grünstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene

57 Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene mit einem Gehalt an endständiger Vinylidengruppierungen von über 80 Mol-% und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 Dalton durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in Gegenwart eines Komplexes aus Bortrifluorid, einem sekundären Alkohol und einem Ether bei Temperaturen von +40°C bis -60°C, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Komplexes aus Bortrifluorid und  
a) einem sekundären Alkohol mit 3 bis 20 C-Atomen und  
b) einem von tertiären Alkylgruppen freien Ether der Formel I  
 $R^1-O-R^2$   
in der  $R^1$  und  $R^2$  primäre oder sekundäre Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  ein sekundärer Alkylrest ist, polymerisiert.

DE 198 25 334 A 1

Patentdaten

BASF Aktiengesellschaft  
C6 - GVW/B  
Tel. +49-621-60-48404  
Fax + 49-621-60-6648404

An: GVW Patentdaten/ZD/BASF-AG/BASF

Kopie:

Thema: Fax-Eingang von '0621 628441'

Kenn: EMPFANGSZEIT 27. JAN. 012:48 0621 628441 /05-01-27-10:39/4374-01

EMPFANGSZEIT

27. JAN. 1998

000-054416/05 A17 H07 (H06) BADI 1998.06.05  
ASF AG \*DE 19825334-A1  
1998.06.05 1998-1025334(+1998DE-1025334) (1999.12.09) C08F  
10/10, 4/14  
anionic polymerization of isobutene in liquid phase, to polymer  
terminated by vinylidene groups

C2000-01447

Addn Data: RATH H P

#### NOVELTY

Polymerization is carried out in presence of a complex of boron trifluoride and: (a) A secondary alcohol with 2-30 carbon atoms, and (b) an ether free of tertiary alkyl groups, with formula:  $R^1-O-R^2$  in which  $R^1$  and  $R^2$  are primary or secondary alkyl residues with 3-10 carbon atoms. At least one of the residues must be a secondary alcohol.

#### DETAILED DESCRIPTION

An INDEPENDENT CLAIM is included for a polyisobutene so produced. This has MW 500-5000 and terminating vinylidene group content exceeding 90%, produced by cationic polymerization of isobutene in the liquid phase catalyst system described, at +40 to -60°C.

Preferred features: The secondary alcohol is isopropyl alcohol or 2-

A2-A4, 4-G5) H(6-D, 7-G)

butanol. The ether is di-isopropyl ether, di-sec.-butyl ether or isopropyl-sec.-butyl ether. The secondary alcohol and the ether respectively, are used in the mole ratio 0.01:1, up to 10:1 or alternatively: 0.02:1 up to 2:1. The catalyst mixture is introduced into the polymerization apparatus, the complex being produced in situ. The boron trifluoride/ether complex is alternatively pre-formulated. This is fed into the solvent or monomer supplied to the reactor, with or without the secondary alcohol. It is alternatively fed directly into the reactor. The polyisobutene is polymerized, with over 95% conversion. The terminating vinylidene groups amount to over 90 mol%. A pre-formulated boron trifluoride/isopropanol/di-isopropyl ether complex is used for polymerization. The mole ratio of secondary alcohol to ether is between 2:1 and 1:5. The boron trifluoride/di-isopropyl ether ratio is between 0.6:1 and 0.9:1. The isobutene source is a  $C_4$  cut containing at least 6 wt.% isobutene.

#### USE

To make highly reactive polyisobutene with vinylidene terminating groups, used e.g. in manufacturing additives for lubricants

DE 19825334-A+

Best Available Copy

+ 621 60 6640058

EMPFANGSZEIT

27. JAN. - 12:48

nd fuel.

ADVANTAGE

The proportion of terminating vinylidene groups in the product molecule, is the most important criterion of quality in this type of polyisobutene, because of their predominant part in adduct formation with e.g. maleic acid anhydride, when making useful products. A particularly high proportion of such terminations is achieved. The disclosure discusses background, reaction paths and seven examples, in some detail.

TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - The method produces polyisobutene with a very high proportion of terminating vinylidene groups, using a boron trifluoride complex catalyst in specific alcohols and ethers.  
(10pp2448DwgNo.000)

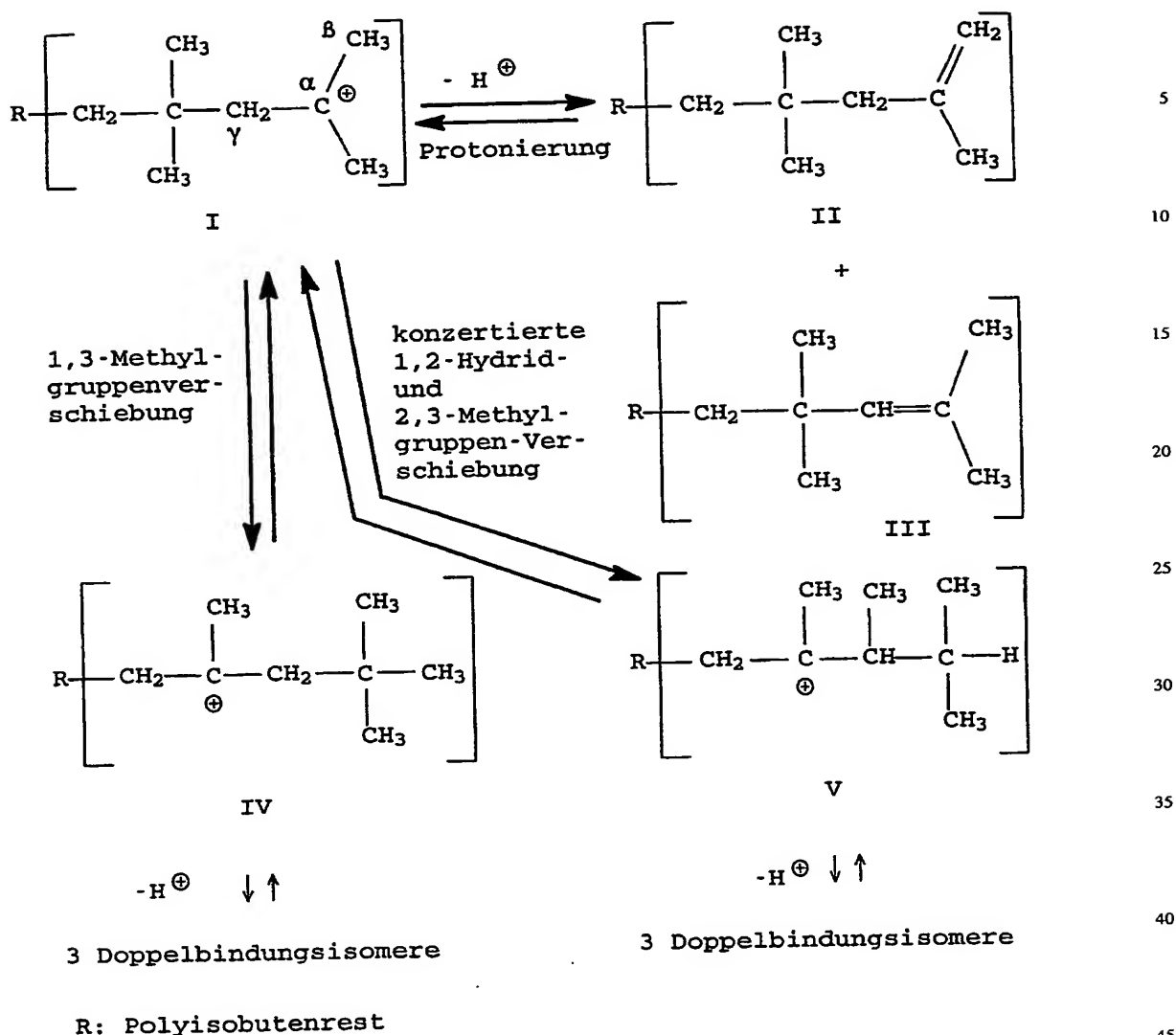
DE 19825334-A

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von über 80 Mol-% und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 Dalton durch die kationische Polymerisation von Isobuten in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bortrifluorid Komplexen bei Temperaturen von +40°C bis -60°C, wobei man Komplexe mit einem sekundären Alkohol mit 3 bis 20 C-Atomen und einem von tertiären Alkylgruppen freien Dialkylether mit mindestens einem sekundären Alkylrest verwendet, sowie Polyisobutene eines mittleren Molekulargewichts von 500 bis 5000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von mehr als 90 Mol.-%, die so erhalten werden.

Hochmolekulare Polyisobutene mit Molekulargewichten bis zu mehreren 100 000 Dalton sind seit langem bekannt und ihre Herstellung wird beispielsweise in H. Güterbock: Polyisobutylen und Mischpolymerisate, S. 77 bis 104, Springer, Berlin 1959, beschrieben. Die zur Zeit erhältlichen Polyisobutene mit Molekulargewichten von 500 bis 5000 Dalton werden mit Hilfe von Lewis-Säure-Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, Aluminiumalkylchloriden oder Bortrifluorid hergestellt und haben meist weniger als 10 Mol.-% endständige Doppelbindungen (Vinylidengruppierungen) und eine Molekulargewichtsverteilung (Dispersität) zwischen 2 und 5.

Von diesen herkömmlichen Polyisobutenen sind die sogenannten hochreaktiven Polyisobutene zu unterscheiden, welche einen hohen Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von vorzugsweise deutlich über 60 Mol.-% haben. Solche hochreaktiven Polyisobutene haben inzwischen einen Marktanteil von 10% erlangt und werden als Zwischenprodukt zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet, wie sie beispielsweise in DE-A 27 02 604 beschrieben sind. Zur Herstellung dieser Additive werden zunächst durch Reaktion überwiegend endständiger Doppelbindungen des Polyisobutens mit Maleinsäureanhydrid, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Addukte, insbesondere Polyisobutenylbernsteinsäureanhydride, erzeugt, welche anschließend mit bestimmten Aminen zum fertigen Additiv umgesetzt werden. Da bei der Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid hauptsächlich die endständigen Vinylidengruppierungen reagieren, wohingegen die weiter im Innern der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül ohne die Zugabe von Halogenen zu keinem oder zu einem deutlich geringeren Umsatz führen, ist der Anteil an endständigen Vinylidengruppierungen im Molekül das wichtigste Qualitätskriterium für diesen Polyisobutentypus.

Über das Zustandekommen der endständigen Vinylidengruppierungen und die Isomerisierung der endständigen Doppelbindungen in den Isobutenmakromolekülen zu internen Doppelbindungen bestehen nach Puskas et al. J. Polymer Sci.: Symposium No. 56, 191 (1976) die im folgenden Formelschema wiedergegebenen Vorstellungen.



Das im Laufe der Polymerisationsreaktion entstehende Polyisobutenkation I kann durch die Abspaltung eines Protons in das betreffende Polyisobuten übergehen. Dabei kann das Proton sowohl aus einer der  $\beta$ -Methylgruppen oder aus der internen  $\gamma$ -Methylengruppe abgespalten werden. Je nachdem aus welcher dieser beiden Positionen das Proton abgespalten wird, entsteht dabei ein Polyisobuten mit einer endständigen Vinylidengruppierung II oder mit einer trisubstituierten, nahe dem Ende des Moleküls befindlichen Doppelbindung III.

Das Polyisobutenkation I ist relativ instabil und versucht sich durch Umlagerung in höhersubstituierte Kationen zu stabilisieren. Dabei können sowohl 1,3-Methylgruppenverschiebungen zum Polyisobutenkation IV als auch sukzessive oder konzertierte 1,2-Hydrid- und 2,3-Methylgruppenverschiebungen zum Polyisobutenkation V stattfinden. Aus den Kationen IV und V können sich, je nachdem aus welcher Position das Proton abgespalten wird, jeweils drei verschiedene doppelbindungsisomere Polyisobutene bilden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß sich die Kationen IV und V weiter umlagern, mit der Wirkung, daß die Doppelbindung noch weiter ins Innere des Polyisobutenmakromoleküls wandert.

Alle diese Deprotonierungen und Umlagerungen sind Gleichgewichtsreaktionen und sind somit reversibel, wobei allerdings, letztendlich die Bildung stabilerer, höhersubstituierter Kationen und somit die Bildung von Polyisobutenen mit innenständiger Doppelbindung unter Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bevorzugt ist. Diese Deprotonierungen, Protonierungen und Umlagerungen werden durch gegebenenfalls im Reaktionsgemisch enthaltende Säurespuren, insbesondere jedoch vom zur Katalyse der Polymerisation benötigten Lewis-Säure-Katalysator selbst katalysiert. Dem Reaktivitätsverlust durch Isomerisierung kann man daher nur durch kurze Verweilzeiten oder sterische Hinderung des Komplex-Anions entgegenwirken. Da lediglich Polyisobutene mit endständigen Vinylidengruppierungen gemäß Formel II sehr gut unter Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid reagieren, Polyisobutene der Formel III im Vergleich dazu bereits eine deutlich verminderte Reaktivität haben und andere Polyisobutene mit höhersubstituierten Doppelbindungen gegenüber Maleinsäureanhydrid praktisch unreaktiv sind, wird das fortwährende Bemühen vieler Forschungs-

gruppen, verbesserte Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene oder Polyisobutene mit immer höheren Gehalten an endständigen Doppelbindungen zu finden, verständlich.

Nach der Lehre von DE-A 27 02 604 können reaktive Polyisobutene mit bis zu 88 Gew.-% endständigen Doppelbindungen durch die Bortrifluorid-katalysierte Polymerisation von Isobuten bei Temperaturen von  $-50$  bis  $+30^{\circ}\text{C}$  und bei Verweilzeiten von unter 10 Minuten erhalten werden. Ein niedrigerer Wert als 1,8 wird für die Dispersität bei den so hergestellten Polyisobutenen nicht gefunden.

Polyisobutene mit ähnlich hohen Anteilen endständiger Doppelbindungen, jedoch mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung sind nach dem Verfahren der EP-A 145 235 herstellbar, indem man Isobuten in Gegenwart eines vorgebildeten Komplexes aus Bortrifluorid und einem primären Alkohol bei Temperaturen von  $-100$  bis  $+50^{\circ}\text{C}$  und bei einer Kontaktzeit für die Polymerisationsreaktion von mehr als 8 Minuten polymerisiert, wobei das Molverhältnis von Bortrifluorid zu Alkohol 0,5 zu 1 bis 5 zu 1 betragen soll. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß Polyisobutene mit einem hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von über 80% nur unter Inkaufnahme eines niedrigen Isobutenumsatzes erhältlich sind und die so gewonnenen Polyisobutene besonders teuer in der Herstellung sind.

Polyisobutene mit einem Gehalt von bis zu 95 Molprozent endständigen Doppelbindungen sollen nach dem Gasphasenverfahren der US-A 3 166 546 sowie nach dem Verfahren von US-A 3 024 226 erzeugt werden können, in dem eine Bortrifluorid-Schwefeldioxid-Gasmischung als Katalysator verwendet wird. Die Charakterisierung dieser Polyisobutene stützt sich auf die Ergebnisse der Infrarot-Spektroskopie. Eine Untersuchung der nach diesen Verfahren hergestellten Polyisobutene mit Hilfe der zur Zeit der Abfassung dieses Patentes noch nicht üblichen, zur Bestimmung endständiger Doppelbindungen wesentlich spezifischeren und genaueren Methode der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz-Spektroskopie ( $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie) ergab jedoch nur einen Gehalt von maximal 40 Mol-% endständigen Doppelbindungen.

US-A 4 227 027 lehrt Bortrifluorid-katalysierte Alkyltransferreaktionen, wobei als Katalysatoren Addukte aus Bortrifluorid und Diolen oder Polyolen bei Temperaturen von  $40$  bis  $120^{\circ}\text{C}$  eingesetzt werden. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die Polymerisation von Isobuten unter Anwendung eines Bortrifluorid-1,2-Butandiol-Adduktes als Katalysator entstand als einziges Produkt Diisobutylen. Polyisobuten wurde nicht gebildet.

Weitere Qualitätskriterien für Polyisobutene mit dem genannten Verwendungszweck sind deren mittleres Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung, auch als Dispersität bezeichnet, der im Polyisobuten enthaltenen Makromoleküle. Im allgemeinen werden Polyisobutene mit mittleren Molekulargewichten ( $M_n$ ) von  $500$  bis  $5000$  Dalton als Zwischenprodukte zur Herstellung der erwähnten Schmier- und Kraftstoffadditive verwendet. Bevorzugt sind jedoch wegen ihrer besseren Wirksamkeit für diesen Zweck Polyisobutene mit Molekulargewichten von  $800$  bis  $3000$ , insbesondere von  $1000$  bis  $2500$  Dalton.

Bei der Polymerisation von Isobuten entstehen Polyisobutenprodukte, deren Polyisobutenkomponenten, also die Polyisobutenmakromoleküle, eine mehr oder weniger breite, statistische Molekulargewichtsverteilung haben, mit der Folge, daß diese Polyisobutene, je breiter ihre Molekulargewichtsverteilung ist, einen immer größeren Anteil an Polyisobutenmakromolekülen mit relativ niedrigen oder relativ hohen Molekulargewichten enthalten, welche für den erwähnten Verwendungszweck mehr oder weniger ungeeignet, da relativ unwirksam, sind. Es besteht daher das Bestreben, hochreaktive Isobutene mit mittleren Molekulargewichten, welche in den bevorzugten Molekulargewichtsbereichen liegen, herzustellen, wobei deren Molekulargewichtsverteilung vorzugsweise möglichst eng sein sollte, um den Anteil an unerwünschten, relativ nieder- oder hochmolekularen Polyisobutenen im erzeugten Produkt zurückzudrängen und so dessen Qualität zu verbessern.

Eine Lösung dieses Problems gelang bereits mit einem in US 5,408,418 beschriebenen Verfahren, mit dem man hochreaktive Polyisobutene mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von über 80 Mol-% und einem mittleren Molekulargewicht von  $500$  bis  $5000$  Dalton durch die kationische Polymerisation von Isobuten in der flüssigen Phase mit Hilfe von Bortrifluorid als Katalysator und bei Temperaturen von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $-60^{\circ}\text{C}$  erhält, wenn man in Gegenwart von sekundären Alkoholen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Dialkylethern mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen polymerisiert.

Als Dialkylether werden vor allem solche Ether verwendet, die zumindest eine tertiäre Alkylgruppe enthalten.

Ogleich mit diesem Verfahren, gemäß Beispiel 6 l. c. in Gegenwart eines Komplexes aus  $\text{BF}_3$  mit 2-Butanol und 2-Butyl-tert.-butylether, bereits sehr gute Ergebnisse erzielt werden, bestand die Aufgabe, das Verfahren zu vereinfachen und insbesondere die Nebenproduktbildung in Form von tertiärem Butanol und tertiär org. Fluoriden zu verringern, die den Aufwand der Lösemittelreinigung erhöhen und die Ausbeute an Polymer verringern.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene mit einem Gehalt an endständiger Vinylidengruppierungen von über 80 Mol-% und einem mittleren Molekulargewicht von  $500$  bis  $5000$  Dalton durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in Gegenwart eines Komplexes aus Bortrifluorid, einem sekundären Alkohol und einem Ether bei Temperaturen von  $+40^{\circ}\text{C}$  bis  $-60^{\circ}\text{C}$ , das dadurch gekennzeichnet ist, dass man in Gegenwart eines Komplexes aus Bortrifluorid und

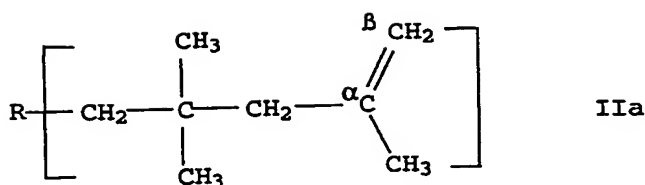
- a) einem sekundären Alkohol mit 3 bis 20 C-Atomen und
- b) einem von tertiären Alkylgruppen freien Ether der Formel I



In der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  primäre oder sekundäre Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen bedeuten, mit der Meßgabe, dass mindestens einer der Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  ein sekundärer Alkylrest ist, polymerisiert.

Als bevorzugten sekundären Alkohol verwendet man 2-Butanol und insbesondere Isopropanol und als bevorzugten Ether Diisopropylether oder Di-sec.-butylether.

Unter endständigen Vinylidengruppierungen oder endständigen Doppelbindungen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül, durch die allgemeine Formel IIa



beschrieben wird, in der R für den betreffenden Polyisobutylenrest steht. Die Art und der Anteil der im erfindungsgemäß hergestellten Polyisobuten vorhandenen Doppelbindungen wird mit Hilfe der Methode der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt, wobei die beiden in Formel IIa mit  $\alpha$  und  $\beta$  markierten Kohlenstoffatome der endständigen Doppelbindung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch ihre Signale bei der chemischen Verschiebung von 114,4 bzw. 143,6 ppm identifizierbar sind und der Anteil der endständigen Doppelbindungen bezüglich anderer Arten von Doppelbindungen über die Ermittlung der Peakflächen der Signale in Relation zum Gesamtintegral der Olefinsignale errechnet wird.

Als mittleres Molekulargewicht oder mittlere Molmasse wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts bezeichnet, das beispielsweise mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie, durch Ozonolyse oder mittels Dampfdruckosmometrie bestimmt werden kann.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyisobutene mit einem Gehalt von über 80 Mol-%, insbesondere von über 90 Mol-%, endständigen Vinylidengruppen durch die kationische Polymerisation von Isobuten in der flüssigen Phase bei Temperaturen von +40 bis -60°C, vorzugsweise von -4 bis -30°C und besonders bevorzugt bei -10 bis -20°C hergestellt werden.

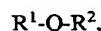
Als protische Komplexbestandteile, auch als Initiator bezeichnet kommen praktisch alle sekundären Alkohole mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen in Betracht, d. h. die sekundären Alkohole können geradkettig oder verzweigt sein.

Beispielhaft für geeignete sekundäre Alkohole seien die folgenden genannt: Isopropanol, 2-Butanol, sowie ferner sek.-Pentanol, sek.-Hexanol, sek.-Heptanol, sek.-Octanol, sek.-Nonanol, sek.-Decanol oder sek.-Tridecanol.

Außer einwertigen, sekundären Alkoholen können auch (poly-)Etherole des Propen- und Butenoxids erfindungsgemäß verwendet werden.

Bevorzugt wird 2-Butanol und insbesondere Isopropanol verwendet.

Als von tertiären Alkylgruppen freie Ether der Formel I



kommen beliebige Ether in Betracht, bei denen die Reste  $\text{R}^1$  und/oder  $\text{R}^2$  sich von einem sekundären Alkohol ableiten und primäre oder sekundäre Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen bedeuten, d. h. Alkylreste, die entweder als Rest- $\text{CH}_2\text{-R}$  oder - $\text{CH(R)-}$  an das Ethersauerstoffatom gebunden enthalten, jedoch nicht den Rest- $\text{C(R)}_3$ . Im einzelnen sind z. B. für  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  folgende Gruppen zu nennen:

Isopropyl-, 2-Butyl-, Sek. Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octyl-, für  $\text{R}^2$  zusätzlich Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylreste.

Besonders bevorzugt sind Diisopropylether Isopropyl-2-butylether und Di-2-butylether.

Die Bortrifluorid/Ether/sek.-Alkoholkomplexe werden zweckmäßigerweise durch Einleiten von gasförmigem Bortrifluorid in den betreffenden Ether und den Alkohol oder vorzugsweise in eine Lösung des betreffenden Ethers und Alkohols in einem Lösungsmittel hergestellt. Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt in der Regel bei Temperaturen von -60 bis +40°C, vorzugsweise bei -20 bis +40°C. Die Anwendung tieferer Temperaturen ist ebenfalls möglich, erfordert jedoch einen erhöhten technischen Aufwand zur Erzeugung derart tiefer Temperaturen. Die Komplexbildung von Bortrifluorid mit sekundären Alkoholen verläuft exotherm, weshalb die Reaktionsmischung vorteilhafterweise gekühlt wird, um sie auf der gewünschten Temperatur zu halten.

Viele erfindungsgemäß zu verwendende Komplexe des Bortrifluorids sind bei tiefen Temperaturen hochviskose Flüssigkeiten oder sogar Feststoffe. In solchen Fällen ist es vorteilhaft, die Bortrifluorid-Komplexe in einem Lösungsmittel zu erzeugen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Isooctan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid oder Chloroform. Es können selbstverständlich auch Lösungsmittelgemische verwendet werden. In der Regel gilt, daß je polarer das verwendete Lösungsmittel ist, desto besser die gebildeten Bortrifluorid-Komplexe darin löslich sind.

Bei der Erzeugung der erfindungsgemäß zu verwendenden Bortrifluorid-Komplexen in unpolaren Lösungsmitteln, wie den obengenannten Kohlenwasserstoffen oder einer Polyisobutenlösung, kann es daher infolge einer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes zur Abscheidung des Bortrifluorid-Komplexes unter Ausbildung einer Emulsion oder Suspension kommen. Da das erfindungsgemäße Verfahren sowohl durch homogen im Reaktionsmedium gelöste als auch durch heterogen im Reaktionsmedium verteilte Katalysatorkomplexe katalysiert wird, sind solche Katalysatorabscheidungen in der Regel nicht kritisch.

Die Bortrifluorid-Komplexe können in separaten Reaktoren vor ihrem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren vorbildet werden, nach ihrer Bildung zwischengelagert und je nach Bedarf in die Polymerisationsapparatur eindosiert werden.

Zur Zwischenlagerung werden die Lösungen der vorgeformten Bortrifluorid-Komplexe, gegebenenfalls nach Verdünnung mit weiterem Lösungsmittel, zweckmäßigerweise in kühlbare Behälter gefüllt und bei Temperaturen von im allgemeinen unter 0°C bis zu ihrem Gebrauch gelagert.

Eine andere, bevorzugte Variante besteht darin, daß man die Bortrifluorid-Komplexe in situ in der Polymerisationsapparatur erzeugt. Bei dieser Verfahrensweise wird der betreffende sekundäre Alkohol und der Ether gegebenenfalls gemeinsam mit einem Lösungsmittel und zusammen mit dem Isobuten in die Polymerisationsapparatur eingespeist und



Bortrifluorid in der erforderlichen Menge in dieser Mischung der Reaktanten dispergiert, in der es sich mit dem Alkohol und dem Ether zum Bortrifluorid-Komplex umsetzt. Anstelle eines zusätzlichen Lösungsmittels kann bei der in situ-Erzeugung des Bortrifluorid-Katalysator-Komplexes vorteilhaft Isobuten oder die Reaktionsmischung aus nicht umgesetztem Isobuten und Polyisobuten als Lösungsmittel fungieren. Dient die Reaktionsmischung aus Polyisobuten-haltigem Isobuten als Lösungsmittel, wird selbstverständlich das Isobuten in der Regel nicht vollständig umgesetzt und zweckmäßigerweise ein Isobuten-Teilumsatz von max. 80% vorzugsweise max. 70% eingestellt.

Die in situ-Darstellung der Bortrifluorid-Komplexe bei der Herstellung hochreaktiver Polyisobutene, stellt wie bei dem Verfahren der US 5,408,018 eine bedeutende Vereinfachung des Verfahrens zu deren Herstellung dar. Erwähnt sei hier nur der verminderte apparative Aufwand, da keine Reaktoren zur Herstellung vorgeformter Komplexe und auch keine Lagertanks für die vorgeformten Komplexlösungen mehr benötigt werden.

Zweckmäßigerweise werden die Katalysatoren aus Bortrifluorid und sekundärem Alkohol und Ether in dem Molverhältnis hergestellt, das der im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Komplex haben soll, d. h. nach der Erzeugung des betreffenden Komplexes wird das Molverhältnis Bortrifluorid/sek.-Alkohol/Ether üblicherweise nicht mehr geändert.

Das molare Verhältnis der sekundären Alkohole zu den Ethern kann von 0,01 bis 10 variieren. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 0,02 bis 2 und ganz besonders von 0,2 bis 1,0.

Die  $\text{BF}_3$ -Konzentration im Reaktor kann deutlich höher liegen als dies bisher üblich war und sollte zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% betragen. Die molare Konzentration der Komplexbildner Alkohol und Ether orientiert sich an der  $\text{BF}_3$ -Konzentration; das Molverhältnis der Summe aus Alkohol und Ether zu  $\text{BF}_3$  ist größer als 1 und kleiner als 2 und beträgt vorzugsweise zwischen 1,4 und 2.

Die Isobutenkonzentration im Reaktor liegt in der Regel zwischen 0,5 und 60 Gew. 4, für PIB bis  $M_N$  3000 bevorzugt zwischen 0,5 und 20%, besonders bevorzugt unter 5%. Die Polymerkonzentration liegt zwischen 10 und 60 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst der  $\text{BF}_3$ /Etherkomplex getrennt oder im Lösemittelzulauf zum Reaktor hergestellt und erst dann im Komplexzulauf oder Lösemittelzulauf zum Reaktor oder erst im Reaktor mit dem sekundären Alkohol zusammengebracht. Dadurch kann die Energie der Komplexbildung ohne schädliche Nebenproduktbildung bei der Erzeugung des Alkoholkomplexes abgeführt werden.

Als Rohstoff zur Herstellung der Bortrifluorid-Komplexe wird zweckmäßigerweise gasförmiges Bortrifluorid benutzt, wobei technisches, noch geringe Mengen Schwefeldioxid und  $\text{SiF}_4$  enthaltendes (Reinheit: 96,5 Gew.-%), vorzugsweise aber hochreines Bortrifluorid (Reinheit: 99,5 Gew.-%) verwendet werden kann.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung hochreaktiver Polyisobutene wird also die vorgebildete Bortrifluorid-Komplexlösung oder Suspension entsprechend dem Katalysatorbedarf im Isobuten verteilt oder alternativ der Katalysator im sek.-Alkohol-Ether-haltigen Isobutenstrom durch Einleiten von gasförmigem Bortrifluorid in situ erzeugt. Als Isobuten-Feedstock können im erfindungsgemäßen Verfahren reines Isobuten aber auch Gemische von Isobuten mit anderen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, deren Isobutengehalt zweckmäßigerweise nicht unter 6 Gew.-% betragen sollte. Vorzugsweise werden Kohlenwasserstoffgemische mit hohem Isobutengehalt und einem geringen Butadiengehalt verwendet, besonders bevorzugt ist allerdings ein reiner Isobuten-Feedstock. Dieser kann als solcher in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln, wie gesättigten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Isooctan, Cyclobutan oder Cyclopentan, halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylchlorid oder Chloroform, oder Kohlenstoffhalogenverbindungen mit geeigneten Schmelz- und Siedepunkten, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems zum Polyisobuten umgesetzt werden. Der Isobuten-Feedstock kann geringe Mengen an Kontaminanten wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne daß es zu kritischen Ausbeute- oder Selektivitätseinbrüchen bei der Polymerisation kommt. Dies bewirkt einen geringeren Alkohol/Etherverbrauch, der die vorgenannten Molverhältnisse zugunsten von  $\text{BF}_3$  verändert. Es ist aber zweckdienlich und vorteilhaft, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen in der Anlage zu vermeiden, indem man solche Schadstoffe beispielsweise durch Adsorption an festen Adsorbentien, wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher aus dem isobutenhaltigen Feedstock entfernt.

Die Polymerisation des Isobutens kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Dazu kann in an sich herkömmlichen Reaktoren, wie Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Rührkesseln gearbeitet werden, bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Schlaufenreaktor, also einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor mit stetigem Umlauf des Reaktionsgutes, durchgeführt, wobei in der Regel das Verhältnis von Zulauf zu Umlauf zwischen 1 : 1 und 1 : 1000, vorzugsweise zwischen 1 : 50 und 1 : 200 v/v variieren kann. Es versteht sich von selbst, daß die Zulaufmenge nach Äquilibrierung der Polymerisationsreaktion gleich der Menge des Reaktionsaustrages ist.

Zur Vermeidung hoher lokaler und stationärer Katalysatorkonzentrationen in der Polymerisationsapparatur, die Anlaß zu Doppelbindungsverschiebungen geben können, ist es zweckmäßig, sowohl bei der Einleitung vorgeformter Katalysatorkomplexe in den Reaktor, als auch bei der in situ-Darstellung der Bortrifluorid-Komplexe im Reaktor für eine gute Durchmischung aller Reaktionspartner schon bei der Einleitung in den Reaktor zu sorgen. Des weiteren ist es zweckdienlich, eine turbulente Strömung des Reaktionsgutes im Reaktor zu erzeugen, wozu der Reaktor beispielsweise mit geeigneten Einbauten, wie Umlenklechen, versehen oder die Rohrquerschnitte so dimensioniert werden können, daß sich eine geeignete Strömungsgeschwindigkeit einstellt.

Die Verweilzeit des zu polymerisierenden Isobutens im Reaktor kann 5 sec. bis mehrere Stunden betragen, vorzugsweise wird eine Verweilzeit von 1 bis 30 und besonders bevorzugt, von 2 bis 20 Minuten gewählt. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist von der Menge, vor allem aber dem Molverhältnis des eingesetzten Komplexes abhängig. Über dieses Verhältnis ist nahezu jede Bruttoreaktionsgeschwindigkeit einstellbar. Die optimale Reaktionsgeschwindigkeit ist apparativ bedingt und richtet sich nach der Wärmeabfuhr. Kurze Reaktionszeiten sind bevorzugt. Üblicherweise wird der Bortrifluorid/sek.-Alkohol/Ether-Katalysator in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Isobuten oder Isobuten-Kohlenwasserstoffgemisch, zugeführt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen unterhalb von  $20^\circ\text{C}$ , vorzugsweise unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt. Obwohl Isobuten noch bei wesentlich tieferen Temperaturen erfolgreich zu hochreaktivem Polyisobuten polymerisiert werden kann, wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen  $-4$  und  $-60^\circ\text{C}$ , insbesondere zwischen  $-4$  und

-30°C und besonders bevorzugt zwischen -10 und -20°C gearbeitet. Im allgemeinen wird die Polymerisation unter Atmosphärendruck ausgeführt, die Anwendung erhöhten Drucks, insbesondere das Arbeiten unter dem Eigendruck des Reaktionssystems, ist ebenfalls möglich, für das Resultat der Polymerisation aber in der Regel unerheblich. Vorteilhaft wird die Polymerisationsreaktion unter isothermen Bedingungen und unter Einstellung einer konstanten, stationären Monomerkonzentration im Reaktionsmedium betrieben. Die stationäre Isobutenkonzentration kann im Prinzip beliebig gewählt werden, zweckmäßigerweise wird in der Regel eine Monomerkonzentration von 0,2 bis 50, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymerisationsmischung, eingestellt.

Da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, wird die Polymerisationswärme in der Regel mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, die beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden kann, abgeführt. Eine andere Möglichkeit die Polymerisationswärme abzuleiten, ist die Siedekühlung. Dabei wird die freiwerdende Wärme durch die Verdampfung des Isobutens und/oder anderer leicht flüchtiger Bestandteile des Isobuten-Feedstocks oder des gegebenenfalls leichtflüchtigen Lösungsmittels wie Ethan, Propan oder Butan verbraucht, wodurch die Temperatur konstant bleibt. Nachteilig ist jedoch die Flüchtigkeit der  $\text{BF}_3$ -Komplexe, die zu Nebenreaktionen in der Gasphase führen kann.

Der Isobutenumsatz kann prinzipiell beliebig eingestellt werden. Es versteht sich aber von selbst, daß bei sehr niedrigen Isobutenumsätzen die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Frage gestellt ist, wohingegen bei sehr hohen Isobutenumsätzen von mehr als 99% die Gefahr von Doppelbindungsverschiebungen immer größer wird und kürzere Reaktionszeiten, d. h. verbesserte Wärmeabfuhr zwingend erforderlich werden. Üblicherweise beträgt der Isobutenumsatz aus diesen Gründen zwischen 20 und 99%, besonders bevorzugt sind Isobutenumsätze zwischen 90 und 98%. Überraschenderweise finden bei diesen hohen Isobutenumsätzen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems Doppelbindungsverschiebungen nur in geringem Umfang statt und das dabei erhältliche Polymerisat hat immer noch einen Anteil von mehr als 80 Mol.-% endständigen Vinylidengruppen. Zur Erzeugung von Polyisobuten mit mehr als 90 Mol.-% endständigen Doppelbindungen wird bevorzugt (bei einem 50%igen Feed) ein Isobutenumsatz von bis zu 99%, vorzugsweise ein Isobutenumsatz zwischen 90 und 99, insbesondere zwischen 94 und 99 und besonders bevorzugt zwischen 96 und 98% eingestellt.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag zweckmäßigerweise in ein Medium geleitet, das den Polymerisationskatalysator desaktiviert und auf diese Weise die Polymerisation abbricht. Dazu können beispielsweise Wasser, Alkohole, Acetonitril, Ammoniak oder wäßrige Lösungen von Mineralbasen, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Hydroxidlösungen, Lösungen von Carbonaten dieser Metalle u. ä. verwendet werden.

Im weiteren Gang der Aufarbeitung wird das Polyisobuten, zweckmäßigerweise nach einer oder mehreren Extraktionen zur Entfernung von Restmengen an Komplex – üblicherweise Methanol- oder Wasserwäschen – destillativ in nicht umgesetztes Isobuten, Lösungsmittel, Oligomere und Polyisobuten getrennt. Das Isobuten, das Lösungsmittel und die Oligomeren können in die Polymerisationsapparatur zurückgeführt werden. Das gewünschte Polyisobuten fällt als Sumpfprodukt an.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die wirtschaftliche Herstellung hochreaktiver Polyisobutene, deren Gehalte an endständigen Doppelbindungen über 80 Mol.-%, und meist sogar über 90 Mol.-% betragen, mit sehr guten Selektivitäten bei sehr hohen Umsätzen und liefert zudem Polyisobutene im bevorzugten Molekulargewichtsbereich mit engen Molekulargewichtsverteilungen.

Alternativ ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, bei erhöhter Temperatur die Polymerisation durchzuführen oder die Reaktivität des hergestellten Polyisobutens gegenüber dem Verfahren der US 5,408,018 nochmals zu steigern und es gelingt wegen der geringeren Löslichkeit des Komplexes, diesen leichter abzutrennen.

#### Beispiel 1

Als Reaktor wurde ein Umlaufreaktor, bestehend aus einem Teflonschlauch von 7,1 m Länge mit einem Innendurchmesser von 6 mm verwendet, über den 100 l/h Reaktorinhalt mit einer Zahnradpumpe im Kreis geführt wurden. Rohr und Pumpe hatten einen Inhalt von 200 ml. Teflonschlauch und Pumpenkopf befanden sich in einem Kältebad von -23,8°C (Kryostat). Eine Mischung aus 300 g/h Isobuten und 300 g/h Hexan wurde über einem Molekularsieb 3 A auf unter 3 ppm Wasser getrocknet und durch eine Kapillare mit 2 mm Innendurchmesser auf -23,8°C vorgekühlt dem Umlaufreaktor zugeführt.  $\text{BF}_3$  und Isopropanol/Diisopropylether als Komplexbildner wurden direkt in den Hexanzulauf zum Reaktor eingespeist. Der  $\text{BF}_3$ -Zulauf wurde auf 23,5 mmol eingestellt und die Gesamtmenge des Zulaufs einer Mischung aus Hexan, Isopropanol und Disisopropylether (15 : 1 : 4 ml) wurde solange variiert, bis ein Isobutenumsatz von 92,0% erreicht wurde. Bei einer Reaktortemperatur von -18°C ergab sich ein Zulauf von 13,6 mmol Isopropanol und 27,2 mmol Disisopropylether. Das Molekulargewicht des Polymeren nach Wasserwäsche und destillativer Aufarbeitung bei 230°C<sub>2mbar</sub> des Reaktorausstrags betrug  $M_n$  1070, die Reaktivität (Vinylidendoppelbindungsanteil) lag bei 97,0%.

#### Beispiel 2-6

Man verfuhr wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch unter Verwendung steigender Molverhältnisse Ether zu Alkohol. Dabei wurde bei einem Isobutenumsatz von 92 bis 98% die  $\text{BF}_3$ -Menge so lange erhöht, bis ein Molekulargewicht um 1000 gemäß GPC nach Aufarbeitung erhalten wurde. Für Beispiel 7 wurde als Ether Di-sec.-butylether eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Polymersiation mit verschiedenen Molverhältnissen von sec. Alkohol zu Ether bei 92 bis 98 % Isobutenumsatz und einem Molekulargewicht des Polyisobutens von  $M_n$  1000.

Beispiel	$BF_3$ [mmol]	Isopropanol [mmol]	Ether [mmol]	Molverhältnisse*)		[Isobuten] [%]	Molgew. $M_n$	Reaktivität [%]
1	23,5	13,6	27,2	B : I	(I+B) : S	4,0	1070	97,0
2	10,8	5,0	10,0	2	1,39	4,0	1120	93,7
3	11,1	10,0	10,0	1	1,81	4,0	1040	94,0
4	12,2	10,0	10,0	1	1,63	2,0	990	94,2
5	23,7	25	12,5	0,5	1,58	4,0	1040	91,7
6	18,1	5,0	25,0	4	1,66	2,0	1070	92,9
7	21,4	10,0	25,0	2,5	1,64	1,0	890	95,9

\*) I=Initiator=Isopropanol B=Lewisbase=Diisopropylether  
S=Lewisäure= $BF_3$

# DE 198 25 334 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene mit einem Gehalt an endständiger Vinylidengruppierung von über 80 Mol-% und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 Dalton durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in Gegenwart eines Komplexes aus Bortrifluorid, einem sekundären Alkohol und einem Ether bei Temperaturen von +40°C bis -60°C, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines Komplexes aus Bortrifluorid und

- a) einem sekundären Alkohol mit 3 bis 20 C-Atomen und
- b) einem von tertiären Alkylgruppen freien Ether der Formel I



in der  $R^1$  und  $R^2$  primäre oder sekundäre Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  ein sekundärer Alkylrest ist, polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als sekundären Alkohol (a) Isopropylalkohol oder 2-Butanol verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ether (b) Diisopropylether, Di-sec.-butylether oder Isopropyl-sec.-butylether verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den sekundären Alkohol (a) und den Ether (b) im Molverhältnis 0,01 zu 1 bis 10 zu 1 anwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den sekundären Alkohol (a) und den Ether (b) im Molverhältnis 0,02 zu 1 bis 2 zu 1 anwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Bortrifluorid, sekundären Alkohol und Ether in der Polymerisationsapparatur zusammenführt und den Komplex in der Polymerisationsmischung in situ erzeugt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Bortrifluorid/Ether-Komplex vorformuliert und ihn zusammen oder getrennt mit dem sekundären Alkohol in den Lösemittel- oder den Monomerzulauf zum Reaktor oder direkt in den Reaktor einspeist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyisobutene mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von über 90 Mol-% bei einem Isobutenumsatz von bis zu 95% unter Anwendung eines vorgeformten Bortrifluorid/Isopropanol/Diisopropylether-Komplexes und im Molverhältnis sekundärer Alkohol zu Ether von 2 zu 1 bis 1 zu 5 und einem Bortrifluorid/Diisopropylether-Verhältnis von 0,6 zu 1 bis 0,9 zu 1 polymerisiert.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Isobutenguelle einen isobutenhaltigen  $C_4$ -Schnitt mit mindestens 6 Gew.-% Isobuten verwendet.

10. Polyisobutene eines mittleren Molekulargewichts von 500 bis 5000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von mehr als 90%, erhältlich durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase mit Hilfe von Bortrifluorid als Katalysator und bei Temperaturen von 40° bis -60°C, in Gegenwart eines Bortrifluorid-Komplexes mit

- a) einem sekundären Alkohol mit 3 bis 20 C-Atomen und
- b) einem von tertiären alkygruppenfreien Ether der Formel I



in der  $R^1$  und  $R^2$  primäre oder sekundäre Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  ein sekundärer Alkylrest ist.

- Leerseite -

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**